

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕДИ ОБРАБОТАННОГО ИОНАМИ ТИТАНА

М.В. Федорищева^{1,2}, М.П. Калашников^{1,2}, И.А. Божко^{1,2}, В.П. Сергеев^{1,2}

¹*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, д. 2/4;*

²*Томский Политехнический Университет,
Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30*

fed_mv@mail.ru

THE STRUCTURE - PHASE STATE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE SURFACE LAYER OF THE COPPER TREATED BY TITANIUM IONS

M.V. Fedorishcheva^{1,2}, M.P. Kalashnikov^{1,2}, I.A. Bozhko^{1,2}, V.P. Sergeev^{1,2}

¹*Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS,
2/4 Akademicheskij ave., Tomsk, 634055 Russia;*

²*Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina ave., Tomsk, 634050 Russia*

fed_mv@mail.ru

Представлены результаты исследования структурно-фазового состояния поверхности медной подложки, модифицированной ионами титана. Методом электронной микроскопии установлено, что за счет одновременно протекающих процессов ионного травления, нагрева, радиационно-стимулированной диффузии в поверхностном слое металлической подложки формируется двухуровневая микро- и нанопористая нанокристаллическая структура. При бомбардировке ионами Ti^+ она представляет собой смесь фаз равновесной диаграммы состояния Cu-Ti с характерным размером элементов интерметаллидного “сетчатого” каркаса 1-4 мкм.

The results of an investigation of the structural-phase state of the surface of a copper substrate modified with titanium ions are presented. Using TEM it has been established that a two-level micro- and nanoporous nanocrystalline structure is formed due to simultaneous ion etching, heating, radiation-stimulated diffusion in the surface layer of the metal substrate. When bombarded with titanium ions it is a mixture of phases of the equilibrium state diagram of Cu-Ti with a characteristic dimension of the elements of the intermetallic "net" structure of 1-4 μm in size.

Перспективным направлением повышения адгезионной прочности теплозащитных покрытий может стать предварительное ионное наноструктурирование металлической подложки, обеспечивающее наилучшее согласование кристаллических решеток сопрягающихся материалов, а также их механических свойств. Ранее нами было показано, что бомбардировка медной подложки интенсивными пучками ионов металлов с энергией до 3 кэВ может приводить к увеличению адгезии и измельчению структуры нанокomпозитных покрытий на основе Zr-Y-O / Si-Al-N [1]. Ионно-пучковая обработка может не только модифицировать структуру поверхностного слоя подложки, но и изменять его морфологию, химический и фазовый состав.

В настоящее время ионная обработка широко используется для поверхностного упрочнения металлов и сплавов за счет увеличения плотности дислокаций в слое глубиной до 10 мкм (эффект дальнего действия [1]) или за счет образования нанокристаллических интерметаллидных фаз [2,3]. Во втором случае элементные пары «ионный пучок-обрабатываемый металл» подбираются из тех систем, в которых возможно образование

интерметаллидов. Так, в [3] был обнаружен ионный синтез интерметаллидных фаз на основе систем Ni-Ti, Ni-Al, Fe-Al и Ti-Al. В системах Cu-Zr, Cu-Ti также возможно образование целого ряда интерметаллидных фаз, приводящих к изменению физико-механических характеристик медной подложки. Однако ионный синтез в данных системах мало изучен.

В связи с этим, в настоящей работе изучено влияние длительности поверхностной обработки медной подложки интенсивным потоком ионов титана структуру, фазовый состав, морфологию поверхности и химического состава поверхностного слоя медной подложки.

Материалы и методика эксперимента

Процесс осаждения покрытия и обработки подложки проводили с помощью вакуумной установки магнетронного напыления и ионной обработки «Квант», оснащенной круговым планарным магнетроном мощностью 5 кВт с мозаичной мишенью на основе алюминия и кремния и вакуумно-дуговым источником ионов титана, циркония с энергией 0,5...2,5 keV и плотностью тока 2...20 мА/см².

Поверхность подложек из медного сплава М1 перед ионной обработкой полировали до шероховатости Ra = 0,16 мкм. Образец помещался в камеру на вращающийся стол, с помощью которого можно перемещать его без развакуумирования в следующие положения: в начале процесса - напротив ионного источника для ионной бомбардировки, а затем - напротив магнетрона для осаждения покрытия. Температура образцов в процессе ионной бомбардировки поднималась до 900-1000К, при осаждении покрытия поддерживали температуру подложки 573±10К.

Микроструктуру поперечных срезов поверхностного слоя подложек и изменение химического и фазового состава по его глубине с локальным разрешением 30 нм изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения JEM-2100, оснащенного энергодисперсионным (EDXS) и волновым дисперсионным микроанализаторами (WLDS) INCA-Energy (Oxford Instruments). Фазовый состав поверхностного слоя модифицированных подложек исследовали также методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия) в Co-Kα излучении (для отсека β-излучения использовали Fe-фильтр). Для расшифровки рентгенограмм использовали банк данных JCPDS. Морфологию обработанного потоком ионов титана поверхностного слоя медных подложек и изменение химического состава по его глубине исследовали также с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50XVP (Carl Zeiss, Германия), оснащенного EDXS и WLDS INCA-Energy, и комбинированного аналитического прибора с электронным и сфокусированным ионным лучами Quanta-200 3D (FEI, USA).

Результаты и их обсуждение

Известно, что облучение медной подложки тяжелыми ионами может вызывать изменения рельефа поверхности. Они происходят вследствие явлений, инициированных в приповерхностных слоях ионным или плазменным воздействием. К таким явлениям относятся возникновение ионно-индуцированных напряжений, зарождение и движение дислокаций, рекристаллизация, изменение состава приповерхностного слоя.

Из рис. 1 видно, что механически полированная поверхность медной подложки в результате обработки (травления) сильноточным потоком ионов титана приобретает ячеистую структуру. Средним размер ячеек варьируется в пределах от 100 до 300 нм.

Уже при малых временах ~2 мин., на поверхности подложки начинается ионное травление. Это происходит за счет разных скоростей эрозии соседних участков поверхности, отличающихся кристаллографической ориентацией. После трех минут обработки начинают проявляться фигуры травления, отдельные участки травятся быстрее, образуя ямки травления. При дальнейшем увеличении времени обработки до 6 минут картина рельефа поверхности модифицируется так, что ямки травления углубляются, а плохо травящиеся элементы выступают над поверхностью в виде вискерсов. При времени обработки 12 минут они начинают частично соединяться горизонтальными перемычками, образуя под собой в материале поверхностного слоя подложки пустоты (рис.1).

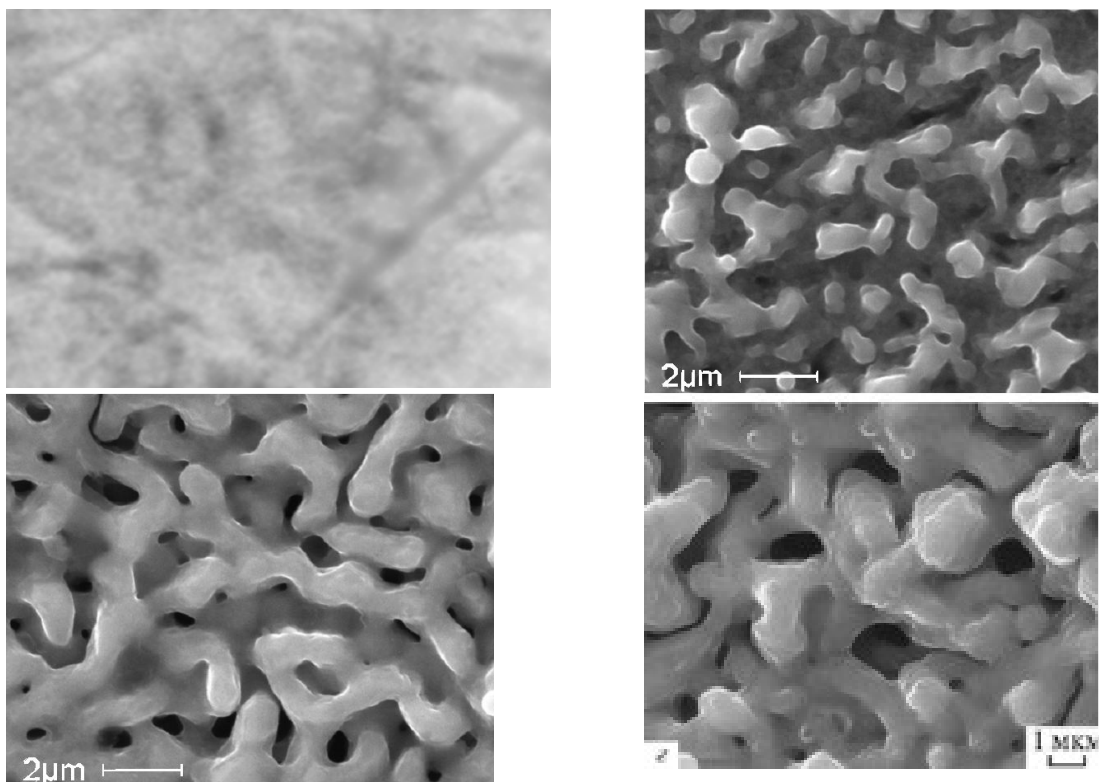


Рис.1 - Морфология поверхности поперечного сечения медной подложки в исходном состоянии (а), после обработки потоком ионов титана длительностью: б - 3 мин с - 6 мин; в - 12 мин

В результате в поверхностном слое подложки формируется микропористая «сетчатая» структура с характерным размером горизонтальных и вертикальных элементов интерметаллидного каркаса 1- 4 мкм при бомбардировке ионами Ti. Это хорошо видно на поперечном сечении меди, обработанной ионами титана с разной длительностью обработки (рис.2). В случае небольшого времени обработки поперечное сечение не имеет дефектов, видны только незначительные изменения на поверхности. При длительности обработки 6 минут изменение рельефа захватывает более глубокие области по сечению материала, видна сетчатая структура материала и кое-где появляются поры. При максимальном времени обработки повсеместно видны поры на большей глубине и их протяженность увеличивается. Как показано в работах [1] наиболее предпочтительным для нанесения покрытия является второй режим обработки (6 минут) при котором имеет место непрерывный сетчатый каркас без протяженных пор. В этом случае, каркас плотно заполняется материалом покрытия и таким образом достигается максимальная адгезия покрытия к подложке. В случае 3 с максимальным значением времени обработки, образующиеся протяженные поры или пустотные каналы становятся местом, по которому происходит отслоение или разрушения покрытия.

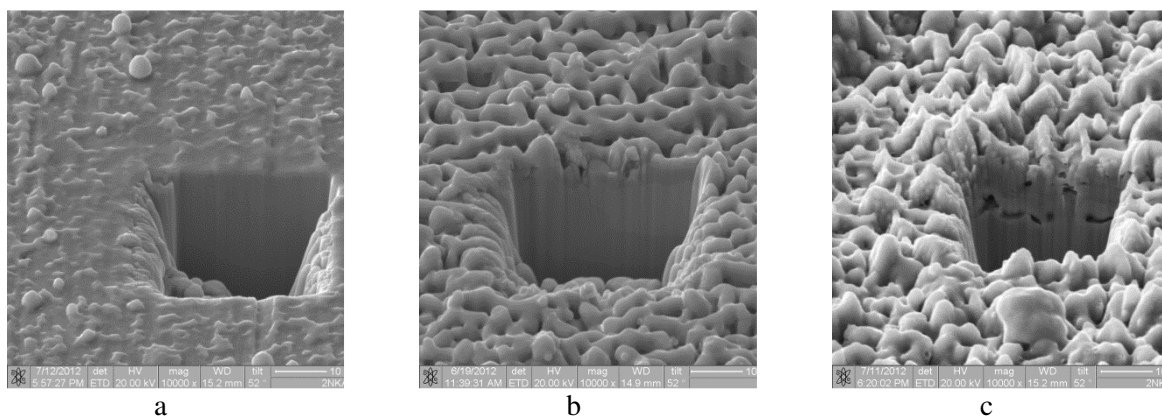


Рис.2 - Поперечное сечение медной подложки после обработки потоком ионов титана длительностью: а - 2 мин; б- 6 мин; с - 12 мин

Согласно данным рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, в результате бомбардировки ионами титана поверхностный слой медной подложки характеризуется следующими соотношениями элементов: Cu - 60 ат.%, Ti - 40 ат.%, Cu - 68 ат.%, Ti – 42 ат.%, Cu - 50 ат.%, Ti – 50 ат.% (рис. 2). Необходимо также отметить наличие в модифицированном поверхностном слое некоторого количества атомов кислорода и углерода.

Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что в зависимости от времени обработки ионами титана может существенно изменяться структурно-фазовое состояние поверхности медной подложки. По равновесной диаграмме состояния в системе Cu-Ti возможно существование следующих фаз: TiCu, Ti₂Cu₃, Cu₄Ti, Cu₂Ti и Cu₃Ti [4].

Данные микрорентгеноспектрального анализа подтверждаются данными рентгеновского анализа. В таблице представлены образующиеся в процессе ионной обработки фазы, параметры кристаллической решетки медного сплава. Фазовый состав поверхностного слоя представлен фазой Cu₃Ti, имеющей орторомбическую кристаллическую решетку. При увеличении времени обработки до 12 мин основной фазой становится CuTi с тетрагональной решеткой P4/nmm, а также обнаруживается небольшое количество фаз CuTi₃ и Cu₄Ti₃ [5].

Видно, что параметр кристаллической решетки начинает существенно меняться только при времени ионной обработки 12 мин, когда поверхностный слой меди насыщается ионами титана (атомные радиусы меди и титана 1.28 и 1.46 Å соответственно). Для остальных образцов параметр кристаллической решетки близок к табличному значению меди.

Заключение

Методом сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, рентгеноструктурного анализа выявлено, что за счет одновременно протекающих процессов ионного травления, нагрева, радиационно-стимулированной диффузии в поверхностном слое металлической подложки формируется двухуровневая микро- и нанопористая нанокристаллическая структура. При бомбардировке ионами Ti⁺ она представляет собой смесь фаз равновесной диаграммы состояния с характерным размером элементов интерметаллидного “сетчатого” каркаса 1-4 мкм.

Список использованных источников:

1. *Sergeev V.P., Fedorischeva M.V., Neufeld B.V., Kalashnikov M.P.*// Adv. Mat. Res., 2014. – V.880. - P.184-189.
2. *Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И.* Эффекты дальнего действия в ионно-имплантируемых металлических материалах. Т: Изд-во НТТ1, 2004, 328с.
3. *Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П., Фортуна С.В., Конева Н.А., Божко И.А., Калашиников М.П.* Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-плазменном воздействии. Т: Изд-во НТТ1, 2008, 324с.
4. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных систем: Справочник. Т. 3, кн. 1. М.: Машиностроение, 1999, 872 с.
5. *Горелик О.С., Расторгуев О.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Москва: Металлургия, 1970, 328с.